

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Toru ISHIDA

SERIAL NO: New Application

FILED: Herewith

FOR: FLUORORESIN POWDER COATING COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of International PCT Application No. PCT/JP02/10995, filed October 23, 2002, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-324668	October 23, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

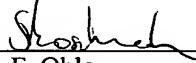
were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)  
 are submitted herewith  
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

**Stefan Koschmieder**  
**Registration No. 50,238**

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

AB-521-PCT  
US-1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application: 2001年10月23日

出願番号

Application Number: 特願2001-324668

[ ST.10/C ]:

[ JP2001-324668 ]

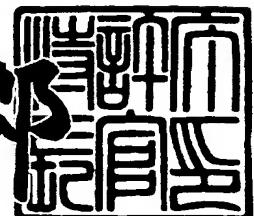
出願人

Applicant(s): 旭硝子株式会社

2002年10月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3085029

【書類名】 特許願  
【整理番号】 20010582  
【提出日】 平成13年10月23日  
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
【国際特許分類】 C08F214/26  
【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内  
【氏名】 石田 徹  
【特許出願人】  
【識別番号】 000000044  
【氏名又は名称】 旭硝子株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100085947  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小池 信夫  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 065940  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素樹脂粉体塗料組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含フッ素共重合体(A')をコア粒子とし、この表面を当該コア粒子よりガラス転移温度が高い樹脂を被覆してシェルとしたコア/シェル構造の複合化含フッ素共重合体(A)を含むことを特徴とするフッ素樹脂粉体塗料組成物。

【請求項2】 前記複合化含フッ素共重合体(A)のコア粒子のガラス転移温度が-40~50℃であり、シェルを形成する樹脂のガラス転移温度が60~150℃である請求項1に記載のフッ素樹脂粉体塗料組成物。

【請求項3】 前記シェルを形成する樹脂が(メタ)アクリル酸エステル系樹脂である請求項1又は2に記載のフッ素樹脂粉体塗料組成物。

【請求項4】 前記複合化含フッ素共重合体(A)が、(a)フルオロオレフィンに基づく重合単位を含む含フッ素共重合体(A')の存在下に、(d)(メタ)アクリル酸エステルからなる单量体混合物を乳化重合して、複合化含フッ素共重合体(A)の水性分散液を得、当該水性分散液から当該複合化含フッ素共重合体(A)を分離・乾燥して得られた粉末である請求項3に記載のフッ素樹脂粉体塗料組成物。

【請求項5】 前記複合化含フッ素共重合体(A)が、(a)フルオロオレフィンに基づく重合単位及び(b)反応性基を有するビニル单量体に基づく重合単位を含む含フッ素共重合体(A')の存在下に、(e)前記(b)の反応性基と反応して結合を生じさせる反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルが含まれるラジカル重合性の单量体混合物を乳化重合して、複合化含フッ素共重合体(A)の水性分散液を得、当該水性分散液から当該複合化含フッ素共重合体(A)を分離・乾燥して得られた粉末である請求項3に記載のフッ素樹脂粉体塗料組成物。

【請求項6】 含フッ素共重合体(A')をコア粒子とし、この表面を当該コア粒子よりガラス転移温度が高い樹脂を被覆してシェルとしたコア/シェル構造の複合化含フッ素共重合体(A)からなる粉体塗料用粒子。

【請求項7】 前記複合化含フッ素共重合体(A)のコア粒子のガラス転移温度が-40~50℃であり、シェルを形成する樹脂のガラス転移温度が60~150℃である請求項6に記載の粉体塗料用粒子。

【請求項8】 前記シェルを形成する樹脂が(メタ)アクリル酸エステル系樹脂である請求項6又は7に記載の粉体塗料用粒子。

【請求項9】 前記複合化含フッ素共重合体(A)が、(a)フルオロオレフィンに基づく重合単位を含む含フッ素共重合体(A')の存在下に、(d)(メタ)アクリル酸エステルからなる单量体混合物を乳化重合して、複合化含フッ素共重合体(A)の水性分散液を得、当該水性分散液から当該複合化含フッ素共重合体(A)を分離・乾燥して得られた粉末である請求項8に記載の粉体塗料用粒子。

【請求項10】 前記複合化含フッ素共重合体(A)が、(a)フルオロオレフィンに基づく重合単位及び(b)反応性基を有するビニル单量体に基づく重合単位を含む含フッ素共重合体(A')の存在下に、(e)前記(b)の反応性基と反応して結合を生じさせる反応性基を有する(メタ)アクリル酸エステルが含まれるラジカル重合性の单量体混合物を乳化重合して、複合化含フッ素共重合体(A)の水性分散液を得、当該水性分散液から当該複合化含フッ素共重合体(A)を分離・乾燥して得られた粉末である請求項8に記載の粉体塗料用粒子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素共重合体を含むフッ素樹脂粉体塗料組成物に関し、より詳しくは、耐候性が高く、低コストであり、塗装時の塗膜の平滑性がよく、しかも貯蔵時の耐ブロッキング性に優れた、フッ素樹脂粉体塗料組成物に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、ポリフッ化ビニリデンを主成分とする熱可塑性のディスパーション型フッ素樹脂塗料やフルオロオレフィンとビニルエーテルまたはビニルエステルとの共重合体を主成分とする溶剤可溶型熱硬化性フッ素樹脂塗料は、塗膜の耐食性、

耐候性、耐久性、汚れの落ちやすさなどの理由から、重防食用、建築用、工業用などの塗料分野で近年広く使用されるようになってきた（例えば、特公昭60-21667、特開昭59-102962、特開昭61-57609等を参照。）

## 【0003】

また、年々深刻化する環境問題に対して有機溶剤（VOC）の排出量を削減した非溶剤系塗料である粉体フッ素樹脂塗料が提案されている（例えば、特開平1-103670、特開平2-60968、特開平6-345822、特開平7-145332等を参照。）。

## 【0004】

通常、粉体塗料は、主剤樹脂を製造後、粗粉碎し、硬化剤や各種添加剤をドライブレンド後、溶融混練、再度粉碎、分級を経て製造される。

## 【0005】

フッ素樹脂塗料は、上記したように耐候性等に優れているが、主剤樹脂として用いられるフッ素樹脂のガラス転移温度（以下、 $T_g$ と略記することがある。）は、-40～50°C程度と比較的低いものが多い。このように $T_g$ が低いと、粉体塗料を貯蔵する際に塊の発生、すなわちブロッキングが生ずるという問題がある。これに対し、安息香酸ビニル等の単量体を共重合して、高 $T_g$ のフッ素樹脂とすることが提案されているが、あまり $T_g$ を高くすると、塗装時に溶融温度が高くなりすぎて、塗膜の平滑性が損なわれるという別の問題を惹起することになる。また、安息香酸ビニル等の単量体は、高価でありコストが増大するとともに、この割合を多くすると耐候性が低下する。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前述の従来技術の有する問題点を解決しようとするものであり、フッ素樹脂塗料本来の耐候性等の特徴を損なうことなく、塗装時の塗膜の平滑性及び貯蔵安定性の両者が共に優れたフッ素樹脂粉体塗料組成物を提供することである。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、本発明に従えば、含フッ素共重合体（A'）をコア粒子とし、この表面を当該コア粒子よりガラス転移温度が高い樹脂を被覆してシェルとしたコア／シェル構造の複合化含フッ素共重合体（A）を含むことを特徴とするフッ素樹脂粉体塗料組成物、が提供される。

## 【0008】

また、本発明に従えば、含フッ素共重合体（A'）をコア粒子とし、この表面を当該コア粒子よりガラス転移温度が高い樹脂を被覆してシェルとしたコア／シェル構造の複合化含フッ素共重合体（A）からなる粉体塗料用粒子、が提供される。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

## (コア粒子)

以下、本発明の好ましい実施の形態を詳細に説明する。

本発明のフッ素樹脂粉体塗料組成物におけるコア粒子を形成する含フッ素共重合体（A'）は、基本的に、（a）フルオロオレフィンに基づく重合単位を含む含フッ素共重合体であることが好ましい。

## 【0010】

（a）のフルオロオレフィンとしては、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロブチレン、ペンタフルオロブチレン等のフッ素原子を含む炭素数2～4程度のフルオロオレフィンが選択され、特にパーフルオロオレフィンが好ましい。最も好ましくは、テトラフルオロエチレンである。なお、フッ素原子とともに塩素原子等の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。

## 【0011】

上記フルオロオレフィンは、一種又は二種以上を使用してもよく、またこれらフルオロオレフィンとともに、本発明の目的、特に規定されたTgの要件を充足

する範囲において、これと共に重合可能な单量体、例えばエチレン、プロピレン、1-ブチレン、2-ブチレン、イソブチレン等のブチレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等を使用することができ、又その他、ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、(メタ)アクリル酸エステル、クロトン酸エステル、アリルエーテル等を、含フッ素共重合体の50モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下の割合で使用することができる。

## 【0012】

なお、本発明における含フッ素共重合体(A')中の、フッ素原子の含有量は、10~60質量%程度の範囲内にあることが好ましい。

## 【0013】

(シェル)

本発明においては、上記フルオロオレフィン等に基づく重合単位を含む含フッ素共重合体(A')をコア粒子とし、この表面を当該コア粒子よりTgが高い樹脂を被覆してシェルとすることによりコア/シェル構造の複合化含フッ素共重合体(A)とする。

## 【0014】

ここでコア粒子のTgは、好ましくは-40~50°C、さらに好ましくは-20~40°Cであり、また、シェルを形成する樹脂のTgは、好ましくは60~150°C、さらに好ましくは70~130°Cである。コア粒子のTgが低すぎると塗料組成物を形成する際の粉碎性が悪くなり、高すぎると塗膜の平滑性が低下する。またシェルを形成する樹脂のTgが低すぎるとブロッキングを起こしやすく、高すぎると塗膜の柔軟性が失われる。

## 【0015】

本発明において、Tgは、走査型示差熱量計(DSC)によりコア粒子やシェルを形成する樹脂の試料を10°C/分で昇温して得られた昇温カーブにおいて、温度勾配の急激な変化の生ずる部分での二本の接線の交わる点として求められるものである。

## 【0016】

なお、共重合体の場合、近似的に、(1)式で推算することも可能である。

$$Tg_{av} = Tg_1X_1 + Tg_2X_2 + \dots + Tg_iX_i \quad (1)$$

## 【0017】

式(1)において

$Tg_{av}$  : 共重合体のガラス転移温度の平均値

$Tg_i$  :  $i$  単量体成分の単独重合体のガラス転移温度

$X_i$  :  $i$  単量体成分の質量分率

## 【0018】

シェルを形成する樹脂は、上記  $Tg$  の要件を充足するものであれば、特に限定するものではなく、例えばポリエステル系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂が挙げられるが、中でも、入手の容易性、取扱いの容易性等の点で(メタ)アクリル酸エステル系樹脂であることが好ましい。

## 【0019】

かかる(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等を挙げることができる。

## 【0020】

上記(メタ)アクリル酸エステルは、一種又は二種以上を使用してもよく、またこれら(メタ)アクリル酸エステルとともに、本発明の目的、特に規定された  $Tg$  の要件を充足する範囲において、これと共重合可能な単量体、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブチレン、2-ブチレン、イソブチレン等のブチレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等を使用することができ、またその他、ビニルエステル、ビニルエーテル、イソプロペニルエーテル、クロトン酸エステル、アリルエーテル等を、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂の50モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下の割合で使用することが

できる。

## 【0021】

本発明におけるコア／シェル構造においては、コア粒子の表面全体をシェル樹脂により完全にすき間無く被覆することは必ずしも必要でなく、部分的に、又は、離散的に被覆（被着）するものであってもよい。本発明のコア／シェル構造とは、かかる意義を有するものである。

## 【0022】

複合化含フッ素共重合体（A）におけるコア／シェル構造を、より確実・強固に形成し、後記する塗料形成工程における溶融時のコア／シェル構造の分離や崩壊等を抑止するために、コアを構成する樹脂とシェルを構成する樹脂のそれぞれに互いに反応する官能基を導入し、コアとシェルの界面に結合を形成することも好ましい。

## 【0023】

（コア粒子への官能基の導入）

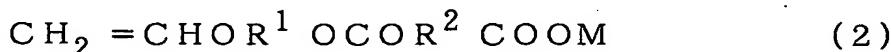
コアを構成する含フッ素共重合体（A'）に官能基を導入するには、上記した（a）フルオロオレフィンに基づく重合単位とともに、（b）反応性基を有するビニル单量体に基づく重合単位を含む重合体とする。

## 【0024】

ここで反応性基としては、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基及びアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも一つの官能基であることが好ましい。

## 【0025】

かかる（b）反応性基を有するビニル单量体のうち、カルボキシル基を有する单量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸（ウンデシレン酸）、9-オクタデセン酸（オレイン酸）、9-オクタデセン酸（オレイン酸）、スマール酸、マレイン酸のごとき不飽和脂肪酸等のカルボキシル基を有する单量体や、式（2）、（3）で表されるカルボン酸基含有单量体などが例示される。





## 【0026】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は、炭素数2～15の二価の炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は、飽和あるいは不飽和の直鎖状または環状の二価の炭化水素基、Mは、水素原子、炭化水素基、アルカリ金属又は窒素原子含有化合物である。)

中でも10-ウンデセン酸がフルオロオレフィンとの共重合性が良く、好ましい。

## 【0027】

また、エポキシ基を含有する单量体としては、グリシジルビニルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルビニルエーテル類；グリシジルアリルエーテルなどのエポキシ基含有アルキルアリルエーテル類；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有アルキルアクリレート又はメタクリレートなどが例示される。

## 【0028】

加水分解性シリル基を含有する单量体としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等の加水分解性シリル基含有エステルなどが例示される。加水分解性シリル基を含有する重合単位は、これら加水分解性シリル基を含有する单量体を共重合することにより導入できる。

## 【0029】

水酸基を含有する单量体としては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、クロトン酸2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、アリルアルコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられ、またアミノ基を含有する单量体としては、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチル

アミノエチルエステル等が挙げられる。

## 【0030】

(b) 反応性基を有するビニル単量体の使用量は、含フッ素共重合体(A')の50モル%以下、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下、1%以上である。

## 【0031】

(シェルへの官能基の導入)

シェルを構成する樹脂に官能基を導入するには、上記した(b)の反応性基と反応して結合を生じさせる反応性基を有する(e)(メタ)アクリル酸エステルが含まれるラジカル重合性の単量体混合物を使用する。

## 【0032】

反応性基としては、上記と同様に、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基及びアミノ基からなる群より選択されるものが好ましい。

## 【0033】

カルボキシル基を含有するものとして、2-カルボキシルエチル(メタ)アクリル酸等のオキシカルボン酸と(メタ)アクリル酸とのエステルが挙げられ、エポキシ基を含有するものとしては、(メタ)アクリル酸グリシジルが挙げられ、また、加水分解性シリル基を含有するものとしては、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等が挙げられる。

## 【0034】

水酸基を含有するものとしては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられ、アミノ基を含有するものとしては、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル等が挙げられる。

## 【0035】

コア粒子である含フッ素共重合体（A'）における（b）の反応性基と、シェルを構成する樹脂の（e）の反応性基の組み合わせ（以下、両者を、結合性官能基と称することがある。）は、結合が形成される組合せであればいずれでもよく、例えばカルボキシル基に対しては、エポキシ基、水酸基又はアミノ基であり、加水分解性シリル基に対して加水分解性シリル基が好ましい。

## 【0036】

（b）の反応性基と、（e）の反応性基の当量の比率は、1：2～2：1であり、特にほぼ1：1であることが最も好ましい。

## 【0037】

反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルのラジカル重合性の単量体混合物における割合は、60モル%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下、1%以上である。

## 【0038】

本発明において、コア／シェル構造の複合化された含フッ素共重合体（A）は  
 (I) (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位を含む含フッ素共重合体（A'）の存在下に、具体的にはその水性分散液中で、(d) (メタ)アクリル酸エステルからなる単量体混合物を乳化重合して、複合化含フッ素共重合体（A）の水性分散液を得る工程を行い（以下、「複合化工程」と称することがある。）、  
 (II) 当該水性分散液から当該複合化含フッ素共重合体（A）を分離・乾燥して得られるものである（以下、「分離・乾燥工程」と称することがある。）。

## 【0039】

また本発明において、結合性官能基を含むコア／シェル構造の複合化された含フッ素共重合体（A）は、同様にして、

(I) (a) フルオロオレフィンに基づく重合単位及び(b) 反応性基を有するビニル単量体に基づく重合単位を含む含フッ素共重合体（A'）の存在下に、すなわちその水性分散液中で、(e) 前記(b)の反応性基と反応して結合を生じさせる反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステルが含まれるラジカル重合性

の単量体混合物を乳化重合して、結合性官能基を含む複合化された含フッ素共重合体（A）の水性分散液を得る工程（複合化工程）を行い、

（II）当該水性分散液から当該複合化含フッ素共重合体（A）を分離・乾燥（I）（分離・乾燥工程）して得られるものである。

#### 【0040】

##### （複合化工程）

本発明において、コア粒子となる含フッ素共重合体（A'）の水性分散液を調製する乳化重合、及び、複合化工程における当該コア粒子の存在下の（メタ）アクリル酸エステルからなる単量体混合物の乳化重合においては、乳化重合の開始は、通常の乳化重合の開始と同様に、重合開始剤の添加により行われる。

#### 【0041】

重合開始剤としては、通常のラジカル開始剤を用いることができるが、特に水溶性開始剤が好ましく採用され、具体的には、過硫酸アンモニウム（APS）などの過硫酸塩、過酸化水素あるいはこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組み合わせからなるレドックス開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤、またはジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの二塩基酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジンの塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリルなどの有機系開始剤が例示される。

#### 【0042】

乳化剤としては、ノニオン性乳化剤やアニオン性乳化剤を単独で又は併用して用いることができる。ノニオン性乳化剤としては、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、高級アルコールエチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマなどを、アニオン性乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、リン酸エステル塩などを例示しうる。

#### 【0043】

なお、重合操作としては、フッ素系共重合体（A）の水性分散液を得る乳化重

合を行った後、当該水性分散液中に、さらに(メタ)アクリル酸エステル単量体等を供給し、続けてシード重合を行うことが好ましい。

## 【0044】

重合開始剤の使用量は、その種類、乳化重合条件などに応じて適宜変更可能であるが、通常は乳化重合させるべき単量体100質量部あたり0.005~0.5質量部程度が好ましい。また、これらの重合開始剤は一括添加してもよいが、必要に応じて分割添加してもよい。

## 【0045】

また乳化物のpHを上昇させる目的で、pH調整剤を用いてもよい。pH調整剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、オルトリン酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、テトラホウ酸ナトリウムなどの無機塩基およびトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンなどの有機塩基類などが例示される。

## 【0046】

pH調整剤の添加量は、通常乳化重合媒体100質量部あたり0.05~2質量部程度、好ましくは0.1~2質量部程度である。

## 【0047】

また、乳化重合開始温度は、重合開始剤の種類に応じて適宜最適値が選定されるが、通常は0~100°C、特に10~70°C程度が好ましく採用され、一方重合温度は、20~120°C程度、特に30~70°C程度である。重合時間は、2~60時間、好ましくは5~40時間である。また反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は0.1~10MPa、特に0.2~5MPa程度を採用するのが望ましい。

## 【0048】

本発明における乳化重合操作は、攪拌機、単量体等の反応原料供給装置、加熱/冷却装置、温度/圧力制御装置等を備えた攪拌槽型の反応容器で行うことが好ましい。単量体、水、乳化剤、重合開始剤などの添加物は、反応容器中にそのまま一括仕込みして重合してもよいが、ホモジナイザなどの乳化攪拌装置を用いて前乳化させ、その後に開始剤を添加して重合してもよい。なお、単量体は、その

全量を一括して反応容器に装入する方法、単量体の全量を連續して装入する方法、単量体全量を分割して装入する方法、単量体の一部を仕込んで先ず反応させた後、残りを分割してあるいは連續して装入する方法等種々の方法が採用できる。

## 【0049】

また、テトラフルオロエチレン、エチレン、プロピレン等のガス状の単量体を反応容器に導入する場合、単量体ガスの水系溶媒への吸収能を改善するために、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの親水性有機化合物を0.1~10質量%程度添加してもよい。

## 【0050】

## (I I) (分離・乾燥工程)

本発明においては、上記複合化工程により得られた複合化した含フッ素共重合体(A)の水性分散液から、当該複合化含フッ素共重合体(A)を分離・乾燥して、使用することを特徴とする。

## 【0051】

水性分散液からの分離・乾燥手段としては、それ自身公知の種々の手段が採用され、例えば、噴霧乾燥、凍結乾燥、及び塩析乾燥等の手段が採用できる。最も容易に実施できるのは、塩析乾燥である。

## 【0052】

塩析乾燥とは、水性分散液(エマルション)に水性の電解質を添加し、乳化剤の塩析を起こすことにより、複合化含フッ素共重合体(A)粒子を塩析・凝集させ、これを固液分離し、得られた凝集物を乾燥するものである。

## 【0053】

添加する水溶性電解質としては、例えば、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウム、臭化カリウム、酢酸ナトリウム、蔥酸アンモニウム、リン酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム等の水溶性の無機塩や有機塩；塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸、蔥酸、酢酸、などの酸；アンモニア、水酸化

カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等の塩基が挙げられる。

#### 【0054】

塩析操作は、通常、乳化重合反応を行った反応容器中で、当該水性分散液を攪拌しながら、電解質を、好ましくはその水溶液として添加することにより行われる。当該反応容器中で塩析し、凝集・沈殿する複合化含フッ素共重合体（A）粒子の粒径は、添加する水溶性電解質の濃度、添加量、添加速度等を変化させることにより調節することが可能である。なお、塩析操作中、凝集物が反応容器底部に沈殿し固着することのない程度の攪拌速度を保持することが好ましい。

#### 【0055】

凝集・沈殿した複合化含フッ素共重合体（A）粒子の沈殿物は、濾過分離や遠心分離等の手段により固液分離する。

#### 【0056】

当該沈殿物は、充分水洗することが好ましいが、特に好ましくは、分離された沈殿物（ケーキ）を再度、純水やイオン交換水中にリパルプ（再分散）し、再び濾過分離等を行う操作を2～10回、好ましくは3～6回程度繰り返すことにより、界面活性剤や添加した電解質等を完全に洗浄除去することである。

#### 【0057】

かくして充分水洗された複合化含フッ素共重合体（A）粒子の沈殿物は、適当な乾燥器により乾燥される。乾燥温度は、40～80℃、好ましくは45～70℃程度で行うことが望ましく、また、乾燥時間は、乾燥温度等により変わりうるが、通常2～20時間、好ましくは5～15時間程度である。

#### 【0058】

以上のようにして乾燥粉末として得られた、コア／シェル構造の複合化含フッ素共重合体（A）粒子は、これをそのまま、又は粗粉碎して、当該粒子を含む本発明のフッ素樹脂粉体塗料組成物を形成するのに使用される。その場合、当該乾燥粉末を粗粉碎してもよい。

#### 【0059】

当該複合化含フッ素共重合体（A）とシェルを構成する樹脂の質量割合は、100/5～100/100、好ましくは100/10～100/50程度である

ことが望ましい。また当該粉末の粒径は、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。

## 【0060】

本発明の粉体塗料組成物は、基本的に、含フッ素共重合体（A）を、主剤樹脂としてすなわち塗料ベースとして含むものであるが、必要に応じて、本発明の目的を阻害しない範囲において、各種添加剤成分、例えば表面平滑剤、発泡抑制剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、着色顔料、メタリック顔料、体质顔料などを配合できる。また、含フッ素共重合体（A）とともに、一般の塗料用組成物に用いる公知のアクリル樹脂、ポリエスチル樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などの樹脂を併用してもよい。

## 【0061】

本発明においては、コア／シェル構造の複合化含フッ素共重合体（A）に、硬化性官能基を導入することにより、熱硬化性粉体塗料組成物とすることも可能である。硬化性官能基としては、カルボキシル基、エポキシ基、加水分解性シリル基、水酸基、アミノ基等が挙げられるが、これら官能基は、例えばコア／シェル間の結合を形成する当量以上に、（b）反応性基を有するビニル単量体や（e）反応性基を有する（メタ）アクリル酸エステル等を使用することにより導入することができる。又、これらとは別に、コア粒子及び／又はシェル樹脂を形成する際に、上記硬化性官能基を有する単量体を共重合することによっても可能である。

## 【0062】

なお、本発明のフッ素樹脂粉体塗料組成物における硬化剤としては、通常使用されているものが使用可能であり、ブロックイソシアネート化合物、例えば、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4' ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物や、これらの二量体、三量体や、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールで変性したポリイソシアネート化合物などのイソシアネート化合物のイソシアネート基を、 $\varepsilon$ -カプロラクタム、フェ

ノール、ベンジルアルコール、メチルエチルケトキシムなどのブロック剤でブロックしたブロックイソシアネート化合物や、ウレトジオン化合物、 $\beta$ -ヒドロキシアルキルアミド基を含有する硬化剤、例えば、エムス昭和電工社製のPrimid XL-552、またはトリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)などが挙げられる。

## 【0063】

本発明においては、含フッ素共重合体(A)を、上記各添加剤成分や硬化剤と共に、粉末の状態でヘンシェルミキサー等により混合(ドライブレンド)した後、一軸又は二軸の押出混練機等で溶融混練する。押出混練機内の温度は、通常100~160°C程度とする。かくして充分に溶融混練された混練物をシート状等に押出し、当該押出物を冷却し室温で粉碎する。

## 【0064】

粉碎後の粒度分布は、吹き付け塗装用には20~50μm程度、流動浸漬塗装用には70~120μm程度とすることが好ましい。

## 【0065】

本発明における含フッ素共重合体(A)粉末は、上記のごとくして硬化剤や各種添加剤とともに溶融混練・粉碎処理した場合、そのコア/シェル構造の一部が崩壊や剥離することがあり得る。しかしながら、本発明者らの検討によれば、この場合においても、基本的には、コア/シェル構造は維持されており、含フッ素共重合体(A')粉末と(メタ)アクリル酸エステル系樹脂粉末を単に混合したものを溶融混練した場合に比較して、後記実施例に示すように、得られる粉体樹脂組成物の貯蔵時の耐ブロッキング性は、大幅に向上去んでいることが認められる。

## 【0066】

また、本発明においては、コアである含フッ素共重合体とシェルを構成する樹脂のそれぞれに互いに反応する官能基を導入することにより、コア/シェル構造がより強固に形成されるため、当該塗料組成物の溶融混練時における当該コア/シェル構造の剥離や崩壊が実質的に抑制され、より耐ブロッキング性に優れた塗料組成物が提供される。

## 【0067】

なお、塗料組成物の粉体粒子のブロッキング防止や流動性向上の目的で、粒子表面を有機及び／又は無機の微粒子で被覆してもよい。このような無機微粒子としては、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化アンチモン、二酸化チタン、酸化鉄、微粉末シリカなどが挙げられ、有機微粒子としては、ポリオレフィン、アクリル系共重合体などが挙げられる。

## 【0068】

本発明のフッ素樹脂粉体組成物は、対象とする基材に塗装後、加熱処理して焼付け硬化させて塗装塗膜を形成する。

## 【0069】

塗装方法としては、特に限定するものではなく、従来公知の方法、例えば静電スプレー塗装（吹き付け塗装）、流動浸漬塗装等が採用できる。

## 【0070】

塗膜厚みは特に限定するものではないが、通常、乾燥厚みで、30～120μmである。加熱処理温度は140～200℃、好ましくは150～180℃程度であり、加熱処理時間は10～60分、好ましくは15～30分程度である。

## 【0071】

本発明の塗料組成物が対象とする基材は、例えば、鉄板、ステンレス鋼、アルミニウム、亜鉛処理鋼板等があげられ、これらの表面は、あらかじめリン酸クロム処理、リン酸亜鉛処理、クロメート処理等を行ってもよい。

## 【0072】

## 【実施例】

以下に合成例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、かかる実施例などにより本発明は何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例中の部数は、とくに断りのない限り質量部を示すものであり、%とあるのは、質量%を示す。

## 【0073】

(合成例1)

ステンレス製攪拌機付きオートクレーブ中にエチルビニルエーテル（EVE）280g、Veova 10（商品名：シェル化学社製ビニルエステル）48g、安息香酸ビニル20g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）22g、イオン交換水1000g、炭酸カリウム（K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）2.2g、過硫酸アンモニウム（APS）0.7g、乳化剤（日本乳化剤社製：N-1110）31g、乳化剤（日光ケミカル社製：SLS）1.0gを仕込み、氷で冷却して、窒素ガスを0.3MPaになるよう加圧し脱気した。

## 【0074】

この加圧脱気を2回繰り返した後脱気して溶存空気を除去した後、テトラフルオロエチレン（TFE）530gを仕込み、30℃で12時間反応を行い固体分濃度50.2%の含フッ素共重合体の水性分散液1を得た。この含フッ素共重合体のTgは35℃であった。

## 【0075】

## (合成例2)

ステンレス製攪拌機付きオートクレーブ中にエチルビニルエーテル（EVE）161g、シクロヘキシリルビニルエーテル（CHVE）178g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）141g、イオン交換水1000g、炭酸カリウム（K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>）2.2g、過硫酸アンモニウム（APS）0.7g、乳化剤（日本乳化剤社製：N-1110）31g、乳化剤（日光ケミカル社製：SLS）1.0gを仕込み、氷で冷却して、窒素ガスを0.3MPaになるよう加圧し脱気した。

## 【0076】

この加圧脱気を2回繰り返した後脱気して溶存空気を除去した後、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）482gを仕込み、30℃で12時間反応を行い固体分濃度50.1%の含フッ素共重合体の水性分散液2を得た。この含フッ素共重合体のTgは30℃であった。

## 【0077】

## (合成例3)

内容積2Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブにイオン交換水1100

g、フッ素系のアニオン性乳化剤（FC-143：住友3M社製）4.75 g、ノニオン性乳化剤（N-1110：日本乳化剤社製）24.7 g及びt-ブタノール39.8 gを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。次に、テトラフルオロエチレン／プロピレン／エチレン／4-ヒドロキシブチルビニルエーテルの80/8/10/2モル%比の混合モノマにてオートクレーブが65°Cで2.2 MPaに達するまで導入した。

## 【0078】

その後、過硫酸アンモニウムの30%水溶液7ccを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン／プロピレン／エチレン=59.1/20.4/20.5モル%の混合モノマ630 gを連続的に加え反応を続行させた。またHBVE33 gを圧入管から5回に分けて添加した。

## 【0079】

15時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマをパージし、オートクレーブを開放して固形分濃度38.5%の水性分散液3を得た。この含フッ素共重合体のTgは20°Cであった。

## 【0080】

## (合成例4)

内容量1Lの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水500mL、パーフルオロオクタン酸アンモニウム0.5 g、モノステアリン酸ポリオキシエチレン（POE40）0.05 gを仕込み、窒素圧入、脱気を繰返し、溶存空気を除去したのち、VdF/TFE/CTFEの74/14/12モル%比の混合モノマにて、60°Cで1.0 MPaに達するまで導入した。

## 【0081】

つぎに、過硫酸アンモニウム0.2 gを仕込み、槽内圧力が1.0 MPaで一定となるようにVdF/TFE/CTFEの74/14/12モル%比の混合モノマ450 gを連続供給し、30時間反応を行ったのち、槽内を常温、常圧に戻し、固形分濃度45.5%の含フッ素共重合体の水性分散体4を得た。この含フッ素共重合体のTgは-10°Cであった。

## 【0082】

(合成例5)

内容積2.5Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、イオン交換水860g、10-ウンデセン酸35g、フッ素系のアニオン性乳化剤(FC-143:住友3M社製)4.75g、ノニオン性乳化剤(N-1110;日本乳化剤社製)2.2g及びt-ブタノール46.6gを仕込み、真空ポンプによる脱気、窒素ガスによる加圧を繰り返して空気を除去した。

## 【0083】

次に、テトラフルオロエチレン/プロピレン/エチレン=85/5/10モル%の混合モノマをオートクレーブの圧力が2.4MPaに達するまで導入した。

## 【0084】

その後、過硫酸アンモニウムの25%水溶液2mLを添加し、反応を開始させた。圧力の低下に伴い加圧して圧力を維持しつつ、テトラフルオロエチレン/プロピレン/エチレン=54/26/20モル%の混合ガス550.5gを連続的に加え反応を続行させた。なお、反応進行中、過硫酸アンモニウム25%水溶液30ccを連続的に加えた。

## 【0085】

18時間後、混合ガスの供給を停止しオートクレーブを水冷して室温に達した後、未反応モノマをパージし、オートクレーブを開放して固形分濃度40.1質量%の含フッ素共重合体の水性分散液5を得た。この含フッ素共重合体のTgは20℃であった。

## 【0086】

(合成例6) (複合化含フッ素共重合体の製造)

温度計、攪拌機、還流、冷却器を備えた内容量200mLのガラス製フラスコに合成例1で得られた水性分散液(水性分散液1)の70gを仕込み、80℃になるまで加温した。

## 【0087】

80℃に達した時点でメタクリル酸メチル1.2g、メタクリル酸t-ブチル9.4g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル1.0g(このメタクリル酸共重

合体の計算上の  $T_g$  は、114°Cである）、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）0.02gを50質量%水溶液で乳化した水性分散液を1時間かけて滴下した。18時間攪拌しながら分散させた後、60°Cになるまで加温した。

## 【0088】

60°Cに達した時点で、過硫酸アンモニウムの0.5質量%水溶液1mLを添加し反応を開始させ、含フッ素共重合体の水性分散液の存在下で、アクリルシード重合を行った。反応時間4.5時間後に、含フッ素共重合体粒子をコアとし、メタクリル樹脂をシェルとする複合化含フッ素共重合体の水性分散液（含フッ素共重合体とメタクリル酸エステル樹脂の質量比が77:23で、固体分濃度50.8質量%）を得た。

## 【0089】

なお、（メタ）アクリル酸エステル樹脂の  $T_g$  は、式（1）により算出した（以下、同じ。）。

## 【0090】

（合成例7～10）

メタクリル酸エステルの共重合組成比と、含フッ素樹脂共重合体とメタクリル酸エステル樹脂の質量比を表1に示したように変えた他は、合成例6と同様に重合を行い、複合化含フッ素共重合体の水性分散液を得た。

## 【0091】

（合成例11）

まず、含フッ素共重合体の水性分散液と混合処理するためのメタクリル酸共重合体の水性分散液の調製を行った。

## 【0092】

温度計、攪拌機、還流／冷却器を備えた内容量300mLのガラス製フラスコにイオン交換水150mL、ノニオン性乳化剤（N-1110；日本乳化剤社製）0.04g、アニオン性乳化剤（ラウリル硫酸ナトリウム）0.02gを仕込み、80°Cになるまで加温した。80°Cに達した時点でメタクリル酸t-ブチル121.5g、メタクリル酸メチル15.6g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル12.9gの混合液を1時間かけて滴下した。その直後、過硫酸アンモニウム

ムの2質量%水溶液3mLを添加し、反応を開始させた。反応時間3時間後にフラスコ内温度を90℃に上げ更に1時間反応させて重合を完結させ、メタクリル酸エステル系共重合体の水性分散液を得た。

## 【0093】

この水性分散液30g（メタクリル酸エステル系共重合体が15g含まれる。）に、合成例1で得られた水性分散液100g（含フッ素系共重合体が50.2g含まれる）を混合して、メタクリル酸エステル系共重合体と含フッ素系共重合体の混合された水性分散液を得た。

## 【0094】

【表1】

合成例		6	7	8	9	10	11
含フッ素共重合体水性分散液		分散液1	分散液2	分散液3	分散液4	分散液5	分散液1
エステル単量 体(%)	メタクリル酸 t-ブチル	81.0	36.2	88.4	12.6	88.7	81.0
	メタクリル酸 n-ブチル		19.0				
	メタクリル酸メチル	10.4	36.2	11.6	87.4		10.4
	メタクリル酸2-ヒドロキシethyl	8.6	8.6				8.6
計算上のガラス転移温度 Tg (℃)		114	92	116	106	113	114
複合化含フッ素共重合体／メタクリル酸エステル樹脂の質量比		77/23	77/23	78/22	77/23	80/20	77/23

## 【0095】

## (実施例1) (粉体塗料組成物の製造)

合成例6の水性分散液を攪拌しながら塩化カリウムの10%水溶液を添加し、複合化含フッ素共重合体を、凝集・沈殿させた。この凝集沈殿物を、ガラスフィルタで濾過後、イオン交換水で洗浄・濾過を繰り返し、得られた粒状のポリマを50℃のオーブンで12時間乾燥させた。

## 【0096】

この複合化含フッ素共重合体の粉末137部、アダクトB-1530（商品名

：ヒュルズ社製ロックイソシアネート）15.0部、モダフロー2000（商品名：モンサント社製アクリル系重合体のレベリング剤）0.5部、チヌビン900（商品名：チバガイギー社製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤）2部、チヌビン144（商品名：チバガイギー社製ヒンダードアミン系光安定剤）0.7部をヘンシェルミキサー（商品名：三井化工機社製ドライブレンダー）により約1分間混合し、ついで90～130℃の温度条件で押し出し混練機プスコニーダーPR-46（プス社製）を用いて溶融混練した。

## 【0097】

次にこの溶融混練物を20℃に冷却した後、衝撃式ハンマーミルで粉碎し、180メッシュの金網でふるいにかけ、熱硬化性含フッ素粉体塗料組成物を得た。

## 【0098】

得られた粉体塗料組成物を、リン酸亜鉛処理を施した鋼板に静電スプレー塗装し、180℃のオーブン中で20分加熱硬化させて塗装物を得た。得られた塗料及び塗膜について以下の項目について評価試験を行い、結果を表3に記した。

## 【0099】

(a) 耐ブロッキング性

40℃に7日間貯蔵した後の塗料組成物について以下の基準で評価した。

- －全く塊が見られない
- △－塊があるが指ではつかめない
- ×－塊を指でつかむことができる

## 【0100】

(b) 塗膜外観（平滑性）

塗膜の表面状態を目視により評価判定する。

- －何ら異常が認められない
- △－少しブツが見られる
- ×－相当ブツが見られる

## 【0101】

(c) 光沢(60°)

JIS K5400 7.6による

## 【0102】

(実施例2～5、比較例1～3)

表2に示した粉体塗料組成物をそれぞれ表に示した条件で塗装した以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表3に記した。

## 【0103】

【表2】

原料名		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
含 フ ッ 素 樹 脂 共 重 合 体	合成例6	137							
	合成例7		138						
	合成例8			141					
	合成例9				139				
	合成例10					137			
	合成例11								137
	合成例1						137		
	合成例4							138	
硬 化 剤	アダクト B-1530	15.0					15.0		15.0
	アダクト BF-1540		15.0						
添 加 剤	モダフロー 2000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ペソツイン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	酸化チタン	30	30	30	30	30	30	30	30
塗装条件	焼付温度 (℃)	180	180	160	160	160	180	160	160
	焼付時間 (分)	20	20	20	20	20	20	20	20

## 【0104】

アダクトB-1530:ヒュルズ社製ε-カプロラクタムブロックイソシアネート硬化剤

アダクトBF-1540:ヒュルズ社製ウレトジオン硬化剤

モダフロー2000:モンサント社製レベリング剤

## 【0105】

【表3】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
耐ブロッキング性	○	○	△	△	○	×	×	×
塗膜外観	○	○	○	○	○	×	△	×
光沢	108	120	104	105	109	103	110	98

## 【0106】

## 【発明の効果】

本発明のフッ素樹脂粉体塗料組成物においては、主剤樹脂として、比較的低T<sub>g</sub>の含フッ素共重合体をより高T<sub>g</sub>の樹脂で被覆したコア／シェル構造の複合化含フッ素共重合体を使用しているので、貯蔵時の耐ブロッキング性が高く、かつ、塗装時の塗膜の平滑性が高い、塗料組成物が提供される。

## 【0107】

また、本発明においては、コアである含フッ素共重合体とシェルを構成する樹脂のそれぞれに互いに反応する官能基を導入することにより、コアとシェル間に結合を形成しているので、当該塗料組成物の溶融混練時における当該コア／シェル構造の剥離や崩壊が実質的に抑制され、より耐ブロッキング性に優れた塗料組成物が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐光性が高く、耐ブロッキング性及び塗装時の塗膜の平滑性に優れたフッ素樹脂粉体塗料組成物及び粉体塗料に使用するフッ素樹脂粉末を提供する

【解決手段】 含フッ素共重合体をコア粒子とし、この粒子表面を、当該コア粒子よりガラス転移温度が高い（メタ）アクリル酸エステル樹脂等で被覆して複合化したコア／シェル構造の含フッ素共重合体粉体を主剤樹脂として使用して、フッ素樹脂粉体塗料組成物とする。コア／シェル構造は、含フッ素共重合体粒子をシードとするシード重合により形成される。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社